Über die
Monoxime des Anisils.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Fritz Meister
aus Kitzingen a/M.

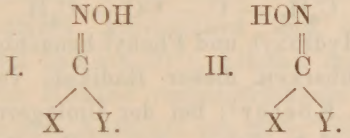
Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 1895.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1895.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

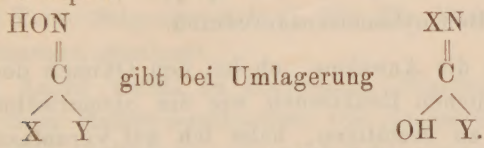
Nach Hantzsch und Werner[1]) sind für Ketoxime mit verschiedenen Kohlenstoffresten theoretisch zwei Isomere denkbar, indem das Hydroxyl der einen oder der anderen Gruppe mehr genähert sein kann. Zum Beispiel:



I. II.

Zur Bestimmung der Configuration stereoïsomerer Ketoxime wurden von Hantzsch die Beckmannschen Umlagerungen benutzt und durch dieselben auch die Entscheidung getroffen, welche Configuration dem stabilen und welche dem labilen Zustande entspricht durch die Annahme, dass Stickstoffhydroxyl und das in grösserer Nähe befindliche Radikal sich gegenseitig leicht austauschen.

Zum Beispiel:



Von E. Beckmann und E. Günther[2]) wurde α-Benzilmonoxim mit umlagernden Agentien behandelt; sie gelangten zu einem nicht isolierten Umlagerungs-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 51.

[2]) Lieb. Annal. d. Chemie 252, 66.

produkt, welches bei hydrolytischer Spaltung Ammoniak und Benzoësäure lieferte. Hiedurch wurde bewiesen, dass Stickstoffhydroxyl nicht gegen Phenyl ausgetauscht worden war und sich folglich auch nicht in Nachbarschaft befand. Dem α-Benzilmonoxim musste folgende Formel zukommen:

$$C_6H_5 - \overset{\overset{NOH}{\|}}{C} - CO - C_6H_5.$$

In dem γ-Benzilmonoxim, für welches folgende Formel zur Verfügung bleibt:

$$C_6H_5 - \overset{\overset{HON}{\|}}{C} - CO - C_6H_5$$

sind das N-Hydroxyl und Phenyl benachbart und wurde die Austauschbarkeit dieser Radikale von E. Beckmann und A. Köster[1]) bei der Umlagerung mit Phosphorpentachlorid bestätigt. Aus γ-Benzilmonoxim

$$C_6H_5 - \overset{\overset{HON}{\|}}{C} - CO - C_6H_5,$$

entsteht durch Umlagerung

$$C_6H_5 - N$$
$$\|$$
$$HOC - COC_6H_5 \text{ oder}$$

$$C_6H_5HN$$
$$|$$
$$O = C - COC_6H_5,$$

das ist Benzoylameisensäureanilid.

Um die Annahme, ob bei den Oximen des Anisils die nämlichen Reaktionen wie die obenerwähnten verlaufen, zu bestätigen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Beckmann die Monoxime des Anisils, von welchen bis jetzt nur eines bekannt war, einer Untersuchung unterzogen.

---

[1]) Liebigs Annalen d. Chem. 274, 1.

Zur Darstellung von Anisoïn und Anisil wurde die Vorschrift von Bösler[1]) benutzt, jedoch mit der Abänderung, dass statt der vorgeschriebenen 4 Teile Cyankali auf 10 Tle. Anisaldehyd die doppelte Menge Cyankali in Anwendung gebracht wurde.

100 Tle. Anisaldehyd wurden in 120 Tln. Alkohol und 50 Tln. Wasser gelöst, mit 40 Tln. Cyankali versetzt und am Rückflusskühler erhitzt; nach einigen Stunden wurden abermals 40 Tle. Cyankali zugegeben und 1 bis 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in eine Kältemischung gebracht und die Ausscheidung des Anisoïns durch kräftiges Schütteln unterstützt. Das Anisoïn wurde durch Waschen mit Wasser vom unveränderten Anisaldehyd und überschüssigen Cyankali befreit und aus 50% Alkohol umkrystallisiert.

Bei der von Bösler vorgeschriebenen Menge Cyankali wurde nur eine Ausbeute von 20% erhalten, welche sich nach Vergrösserung des Zusatzes von Cyankali auf 60% steigerte. Rossel[2]) fand den Schmelzpunkt des Anisoïns bei 109 — 110°, während nach Bösler[3]) derselbe 113° beträgt, welch' letztere Angabe auch seine Bestätigung fand.

Das Anisoïn wurde zu Anisil mit Fehlingscher Lösung oxydiert; letztere wurde nach folgender Vorschrift dargestellt: 35 Teile Kupfersulfat wurden in 200 Tln. Wasser gelöst, andrerseits 60 Teile Ätznatron und 170 Teile Seignette-Salz in 300 Tln. Wasser und beide Lösungen gemischt.

Das Anisil wurde in kochendem Alkohol gelöst und auf dem Heisswassertrichter vom ausgeschiedenen Kupferoxydul abfiltriert; es zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 133°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 327.
[2]) Liebigs Annalen d. Chem. 151, 33.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 327.

Die Monoxime wurden auf dreierlei Weise dargestellt:

I. In der Kälte,
II. in der Hitze,
III. aus Desoxyanisoïn.

Darstellung von Anisilmonoxim auf kaltem Wege.

1 Teil Anisil wurde mit 1 Teil Hydroxylaminchlorhydrat fein verrieben und der Mischung eine Lösung von 1 Teile metallischem Natrium in 10 Teilen Methylalkohol zugesetzt. Es bildete sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher als ausgeschiedenes Kochsalz erkannt wurde. Nach 15 — 20 Minuten wurde mit Wasser verdünnt, wobei das Chlornatrium in Lösung ging und nicht verändertes Anisil sich ausschied, welches nach Filtration durch den Schmelzpunkt 133° als solches wieder erkannt wurde. In das gelbgefärbte Filtrat wurde Kohlendioxyd geleitet, worauf sich das Monoxim in weissen Flocken ausschied. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 118 — 120°.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig gab folgende Zahlen:

Gefriermethode.

Substanzmenge.	Lösungsmittel.	Erniedrigung.	Molekulargewicht: gefunden.	berechnet.
0,24695	20,0	0,17	283	285
0,4514	20,0	0,293	300	285
0,6165	20,0	0,403	298	285.

0,147 g Substanz gaben 6,8 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 17° C. und 730 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
$N = 4{,}91\,\%$.	$5{,}15\,\%$.

Darstellung von Anisilmonoxim auf heissem Wege.

Nach R. Stierlin[1]) wurde 1 Teil Anisil, 5 Teile Methylalkohol und 0,6 Teile Hydroxylaminchlorhydrat 10 Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Da Anisil sich schwer in Alkohol löst, wurde eine Abänderung der Vorschrift in der Weise getroffen, dass 10 Teile Lösungsmittel angewandt wurden.

Nach Abdampfen des Alkohols, Befreiung des gebildeten Monoxims vom überschüssigen Hydroxylaminchlorhydrat durch öfteres Auswaschen mit Wasser wurde in 15 % Natronlauge gelöst und statt mit Salzsäure mit Kohlendioxyd das Oxim gefällt. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther den Schmelzpunkt 130°.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig gab folgende Werte:

Gefriermethode.

Substanz-Menge.	Lösungs-mittel.	Erniedrigung.	Molekulargewicht: gefunden.	berechnet.
0,17625	20,0	0,118	291	285
0,4090	20,0	0,285	279	285.

0,1605 g Substanz gaben 6,4 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 14° C. und 746 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
N = 4,91 %.	4,60 %.

Desoxyanisoïn.

Während Rossel[2]) das Desoxyanisoïn durch Kochen von Hydroanisoïn mit verdünnter Schwefelsäure erhielt, wurde dasselbe auf folgende Weise dargestellt:

50 Teile Anisoïn, 150 Teile Alkohol (75 %), 2,5 Teile granuliertes Zink wurden in einem mit Kühler versehenen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 377.

[2]) Liebigs Annalen d. Chemie 151, 36.

Kolben zum Sieden erhitzt. Andrerseits wurden 75 Teile Alkohol (80 %) mit Salzsäuregas unter Eiskühlung gesättigt. Von diesem gesättigten Alkohol wurden 50 Teile abgewogen und nach und nach in Portionen von 10 g zugegossen.

Nachdem eine entnommene Probe, in heisses Wasser gegossen, Öl abschied und die überstehende Wasserschicht auch beim Kochen klar blieb, wurde die Reaktion als beendet angesehen. Nunmehr wurde der Inhalt des Kolbens in eine auf lebhaft kochendem Wasserbade stehende Schaale entleert, schnell bis auf die Hälfte eingedampft, von dem Zink in ein Becherglas abgegossen und mit heissem Wasser gefällt. Da ein Teil des ausfallenden Öles in Wasser suspendiert blieb, wurde unter häufigem Umrühren 10 Minuten gekocht, wobei das meiste suspendierte sich mit dem am Boden befindlichen Öle vereinigte. Das Öl wurde mit kaltem Wasser zum Erstarren gebracht. Aus der Flüssigkeit krystallisierte nach dem Erkalten Hydroanisoïn aus, welches Desoxyanisoïn eingeschlossen hielt. Das Hydroanisoïn wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei das eingeschlossene Desoxyanisoïn zu Boden fiel.

Das erhaltene Desoxyanisoïn wurde in eine Retorte gebracht und auf einem Heisslufttrichter destilliert, indem durch Unterlage und Umhüllung der Retorte mit Asbest für gute Verteilung der Wärme gesorgt war. Das anfangs unter Decrepitierung übergehende Wasser und die Anteile bis zum Siedepunkt 250 — 255° wurden gesondert aufgefangen. Zwischen 262 — 265° ging reines Desoxyanisoïn über. Die ersten und letzten Destillate, welche stark gefärbt waren, wurden nochmals fraktioniert. Das Destillat wurde in heissem, verdünntem Alkohol gelöst; nach dem Erkalten fiel Desoxyanisoïn farblos aus. Dasselbe zeigte den von Rossel angegebenen Schmelzpunkt von 96°.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gab folgende Zahlen:

Gefriermethode.

Substanzmenge.	Lösungsmittel.	Erniedrigung.	Molekulargewicht: gefunden.	berechnet.
0,206	15,1	0,275	248	256
0,372	15,1	0,471	261	256
0,5105	15,1	0,641	263	256.

Die Analyse gab folgende Werte:

0,131 g Substanz gaben 0,0745 H_2O und 0,3583 CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$:	Gefunden
C =	75 %,	74,6 %,
H =	6,25 %.	6,31 %.

Darstellung von Anisilmonoxim aus Desoxyanisoïn.

Nach V. Meyer und Oelkers[1]) wurden 1,2 g Natrium metall. unter Kühlung in 40 Teilen absoluten Alkohol gelöst, dazu 10 Teile Desoxyanisoïn und unter sorgfältiger Kühlung in Eiswasser 6 Teile Amylnitrit in kleinen Portionen zugegeben. Das Gemisch färbte sich orangerot; nach zweitägigem Stehen wurde dasselbe in die vierfache Menge destillierten Wassers gegossen, durch Glaswolle in den Scheidetrichter filtriert, um unverändertes Desoxyanisoïn wieder zu gewinnen und durch Schütteln mit Äther das Desoxyanisoïn entfernt, worauf völlige Klärung eintrat. Die wässrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf das Monoxim sich ausschied.

Nach Umkrystallisation aus Äther-Petroläther zeigte es den Schmelzpunkt 128 — 130°.

Nach Claisen geht die Umwandlung in folgender Weise vor sich.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1304.

$$\begin{array}{l} C_6H_4(OCH_3) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4(OCH_3) \end{array} + C_2H_5ONa + C_5H_{11}ONO$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_4(OCH_3) \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4(OCH_3). \end{array} + C_2H_5ONa + C_5H_{11}OH$$

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf kalt bereitetes Anisilmonoxim.

Völlig trockenes Oxim vom Schmelzpunkt 120° wurde mit absolutem, mit Phosphorpentachlorid getrockneten Äther übergossen, unter schwachem Erwärmen gelöst, durch Einstellen in Eiswasser gut gekühlt und dann die molekulare Menge Phosphorpentachlorid langsam zugegeben. Nach 1 — 2stündigem Stehen in Eiswasser unter öfterem Umschütteln wurde die farblose Flüssigkeit in flachen Schaalen auf Eisstückchen ausgegossen und an der Luft abgedunstet. Nachdem der Äther verdunstet und das Eiswasser geschmolzen, resultierte ein farbloser Körper. Derselbe wurde im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, nach Ablassen des Wassers mit Natriumkarbonatlösung entsäuert, mit Wasser nachgewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach Zusatz von Petroläther an der Luft abgedunstet.

Es resultierte ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 85°, welcher am Kupferdraht in der Bunsenflamme starke Chlorreaktion zeigte, ebenso nach dem Glühen mit Ätzkalk und Übersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitrat.

Nach einstündigem Liegen im geschlossenen Wägerohr trat Zersetzung unter Ausstossung von Salzsäuredämpfen ein, der Schmelzpunkt stieg über 140°.

Das zersetzte Chlorid wurde im Scheidetrichter mit Natriumkarbonatlösung und Äther geschüttelt, worauf völlige Lösung eintrat. Die Sodalösung hinterliess nach dem Übersättigen mit Salzsäure einen weissen Körper vom Schmelzpunkte 178°, welcher als Anissäure erkannt wurde. Die Identität wurde durch Zusammenschmelzen beider Körper festgestellt. Der Äther hinterliess nach dem Trocknen und Abdunsten Krystalle in Nadelform vom Schmelzpunkte 57°, welche sich mit Anisnitril identisch erwiesen.

Es war demnach hier eine Spaltung eingetreten, wie dieselbe, wie in der Einleitung erwähnt, von Beckmann und Günther bei Behandlung des α-Benzilmonoxims mit Phosphorpentachlorid konstatiert wurde.

Da kein Austausch des N-Hydroxyls gegen die $C_6H_4(OCH_3)$-Gruppe eingetreten war, befanden sich dieselben auch nicht in Nachbarschaft: das kalt bereitete Monoxim wurde infolge dessen als die α-Modifikation erkannt, welchem folgende Formel zukommt:

$$(OCH_3)C_6H_4 - \overset{\overset{NOH}{|}}{C} - CO - C_6H_4(OCH_3).$$

Die Spaltung verlief nach folgender Gleichung:

$$OCH_3C_6H_4 - \overset{\overset{NOH}{|}}{C} - CO - C_6H_4(OCH_3) + PCl_5 = (OCH_3)C_6H_4 - \overset{\overset{N - CO - C_6H_4(OCH_3)}{\|}}{C} - Cl + POCl_3 + HCl.$$

Das Chlorid reagiert mit einem Molekül Wasser.

$$(OCH_3)C_6H_4 - \overset{\overset{NCO - C_6H_4(OCH_3)}{|}}{C} - Cl + H_2O = C_6H_4(OCH_3)C \equiv N + C_6H_4(OCH_3)COOH + HCl.$$

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf heiss bereitetes Anisilmonoxim.

Analog dem vorhergehenden wurde das Monoxim mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung unter Eiskühlung behandelt. Es trat starke Gelbfärbung ein, nach Verdunsten des Äthers auf Eiswasser wurde der resultierende Körper nochmals in Äther gelöst, entsäuert und gewaschen, wie bereits beschrieben, und nach Zusatz von Petroläther an der Luft abgedunstet. Es resultierten gelbgefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 76°, welche ebenfalls die erwähnten Chlorreaktionen zeigten. Nach Verlauf einiger Stunden machte sich Geruch nach Salzsäure bemerkbar, nach Verlauf von 24 Stunden entwich Salzsäure gasförmig; der Schmelzpunkt war auf 120° gestiegen.

Eine Chlorbestimmung, welche bei frisch dargestelltem Chlorid nach der Brügelmannschen Methode gemacht wurde, gab folgendes Resultat:

0,1713 gr Substanz gaben 0,0835 AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{14}NO_3Cl$:	Gefunden:
Cl = 11,68%,	11,97%.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode.

Substanzmenge.	Lösungsmittel.	Erniedrigung.	Molekulargewicht. Berechnet.	Gefunden.
0,1328	15,0	0,19	233	303,5
0,3775	15,0	0,535	232	303,5

Die Werte wurden zu niedrig gefunden, da eine Zersetzung des Chlorides während des Versuches sich durch den Geruch nach Salzsäure bemerkbar machte.

Das zersetzte Chlorid, welches nur noch schwache Chlorreaktion zeigte, wurde einige Tage in feuchter Atmosphäre aufbewahrt, worauf kein Halogen mehr nachweisbar war.

Der Schmelzpunkt war auf 140° gestiegen. Der zersetzte Körper wurde im Scheidetrichter mit Natriumkarbonatlösung und Äther geschüttelt, wobei er in Lösung ging. Die Sodalösung hinterliess nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen weissen Körper vom Schmelzpunkte 176°, welcher als Anissäure erkannt wurde und sich mit derselben identisch erwies. Die gelb gefärbte, ätherische Lösung wurde mit Petroläther versetzt und hinterliess nach dem Abdunsten einen zu kugeligen Aggregaten vereinigten Körper vom Schmelzpunkt 104 — 106°, der bei nochmaliger Reinigung durch Umkrystallisieren auf 112° stieg.

Zum Nachweise, ob eine Spaltung des Moleküls eingetreten, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt und zwar in Benzol nach der Gefriermethode.

Substanzmenge.	Lösungsmittel.	Erniedrigung.	Molekulargewicht.
0,0463	10,0	0,09	257
0,1076	10,0	0,21	253.

Es war demnach nur eine Umlagerung und keine Spaltung eingetreten, indem das gleichzeitige Auftreten von Anissäure als Nebenreaktion aufzufassen ist.

Beckmann und Köster[1]) erhielten aus γ-Benzilmonoxim und Phosphorpentachlorid als Umlagerungsprodukt Benzoylanieisensäureanilid; der 112 Körper wurde als die analoge Verbindung, Anisoylanieisensäureanisidid erkannt.

In dem Monoxim waren N-Hydroxyl und die $C_6H_4(OCH_3)$-Gruppe benachbart, da sie sich ausgetauscht hatten, infolgedessen das Monoxim als die γ-Modifikation erkannt wurde, welcher folgende Formel zusteht:

$$(OCH_3)C_6H_4 - \overset{HON}{\overset{|}{C}} - CO - C_6H_4(OCH_3).$$

[1]) Liebigs Annalen d. Chem. 274, 1.

Die Umlagerung erfolgte nach der Gleichung:

$$(OCH_3)C_6H_4 - \overset{HON}{\overset{\|}{C}} - COC_6H_4(OCH_3) + PCl_5 =$$
$$(OCH_3)C_6H_4 - \overset{N}{\overset{\|}{C}} - Cl + COC_6H_4(OCH_3) + POCl_3 + HCl.$$

$$(OCH_3)C_6H_4 - \overset{N}{\overset{\|}{C}} - Cl + COC_6H_4(OCH_3) + H_2O =$$
$$(OCH_3)C_6H_4HN - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CO - C_6H_4(OCH_3) + HCl.$$

Oximidoverbindung des Anisoylameisensäureanisidids.

Im Anisoylameisensäureanisidid muss das Sauerstoffatom der beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Carbonylgruppe durch eine Oximidogruppe ersetzbar sein und wurde aus dem in Frage stehenden Umlagerungsprodukt ein Oxim dargestellt.

Der 112 Körper wurde in Alkohol gelöst, die molekulare Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbikarbonat hinzugesetzt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert wurde mit Wasser versetzt, wobei ein farbloser Körper sich ausschied, der mit Äther aufgenommen, mit Sulfat getrocknet und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert wurde. Er zeigte den Schmelzpunkt 185 — 186° und kommt demselben folgende Formel zu:

$$(OCH_3)C_6H_4NH - \overset{|}{C} = O$$
$$\overset{|}{C} = NOH$$
$$\overset{|}{C_6H_4}(OCH_3).$$

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte diese Annahme.

0,0858 g Substanz gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 13° und 742 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden
N = 9,33 %	9,41 %

Bei nochmaliger Behandlung der Oximidoverbindung mit Phosphorpentachlorid wandert auch die mit Kohlenstoff verbundene $C_6H_4(OCH_3)$-Gruppe an den Stickstoff und man erhält Oxanisidid, was auch der Fall war.

Wasserfreier Äther wurde mit Phosphorpentachlorid getrocknet, das Oxim hinzugefügt und Phosphorpentachlorid in molekularer Menge zugegeben, wobei Gelbfärbung eintrat und ein schmutzig weisser Körper sich ausschied. Derselbe wurde mit Sodalösung gewaschen, auf Ton getrocknet und zeigte den Schmelzpunkt 245 — 246°.

Synthese des Oxanisidids.

Zur Kontrolle des 246 Körpers wurde Oxanisidid synthetisch dargestellt durch Erhitzen von oxalsaurem Anisidin auf 180 — 190° während 3 — 4 Stunden im Ölbade. Es trat graue Färbung und Wasserabspaltung ein, letztere nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOH\,NH_2\,C_6H_4(OCH_3) \\ | \\ COOH\,NH_2\,C_6H_4(OCH_3) \end{array} - \begin{array}{l} CO - NH\,C_6H_4(OCH_3) \\ | \\ CO - NH\,C_6H_4(OCH_3) \end{array} + 2\,H_2O.$$

Neben Oxanisidid bildete sich gleichzeitig Formanisidid, welches durch Waschen des Körpers mit Alkohol entfernt wurde. Das Oxanisidid zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus, und es gelang nicht, dasselbe zum Zwecke der Reinigung durch Umkrystallisieren in Lösung zu bringen: beim Erwärmen mit Schwefelsäure trat Zerfall des Moleküls unter Entwicklung von Kohlen-

oxyd ein. Es zeigte den Schmelzpunkt 252°. Das durch Umlagerung des Oxims des Anisoylameisensäureanisidids erhaltene Produkt erwies sich mit diesem identisch, indem ein Gemisch beider Körper bei 249° schmolz.

0,3294 g Substanz gaben 28,4 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 14° und 732 mm Barometerstand.

Berechnet	Gefunden
für $C_{16}H_{16}N_2O_4$:	
N = 9,33 %	9,76 %

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf oxalsaures Anisidin.

Bei dem Versuche, die zwei Moleküle H_2O aus dem oxalsauren Anisidin durch Phosphorpentachlorid abzuspalten, gelangte ich zu einem gechlorten Körper.

Oxalsaures Anisidin wurde mit wasserfreiem Äther übergossen und Phosphorpentachlorid in molekularer Menge unter starker Abkühlung zugegeben. Es trat schwache Gelbfärbung ein; nach einiger Zeit hatten sich an der Glaswandung glänzende Krystalle festgesetzt. Der Äther wurde abgegossen, mit Wasser langsam unter Abkühlung das Phosphorpentachlorid zersetzt und die Krystalle auf einem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen. Dieselben zeigten auf Thon getrocknet den Schmelzpunkt 149 — 150°; schon nach einstündigem Liegen im Wägerohr trat Geruch nach Salzsäure auf, der Schmelzpunkt war auf 165° gestiegen, nach einiger Zeit entwich Salzsäure gasförmig. Das zersetzte Chlorid wurde mit Natronlauge über Nacht stehen gelassen; nach dem Abfiltrieren und Reinigen des entstandenen grauweissen Körpers auf Ton wurde derselbe als Oxanisidid wieder erkannt durch den Schmelzpunkt 246°, welcher durch Zusammenschmelzen von Oxanisidid auf 249° stieg.

Zur Analyse wurde das Amidchlorid frisch dargestellt und wegen seiner Unbeständigkeit rasch analysiert.

0,2454 g Substanz gaben 15,6 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 13° und 728 mm Barometerstand.

0,3413 g Substanz gaben 0,4662 AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2Cl_4$:	Gefunden
N =	6,83 %	7,19 %
Cl =	34,63 %	33,79 %

Es sind die beiden Sauerstoffatome der Carbonylgruppe durch je 2 Chlor ersetzt, und dem entstandenen Amidchlorid kommt folgende Formel zu:

$$Cl_2 = C - C = Cl_2$$
$$(OCH_3)C_6H_4NH \quad HN - C_6H_4(OCH_3).$$

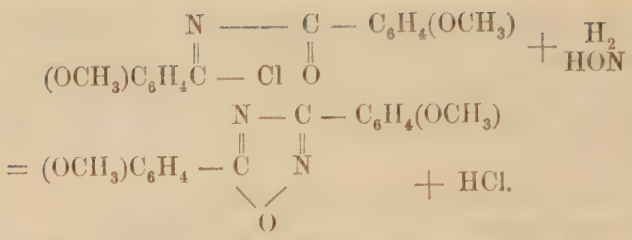
Einwirkung von Hydroxylamin auf das Chlorid aus α-Anisilmonoxim.

Das Chlorid wurde in Alkohol gelöst, die molekulare Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat hinzugesetzt und ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Von dem ausgeschiedenen Kochsalz wurde abfiltriert und mit Wasser versetzt, wodurch milchige Trübung entstand. Nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung und Ausschütteln mit Äther im Scheidetrichter trat Klärung der Flüssigkeit ein.

Die Natriumcarbonatlösung hinterliess nach dem Übersättigen mit Salzsäure einen weissen Körper vom Schmelzpunkte 175°, welcher sich mit Anissäure identisch erwies; nach Verdunsten des Äthers hinterblieben feine Nadeln vom Schmelzpunkte 56°, welche als Anisnitril erkannt wurden.

Es war demnach Spaltung in Anisnitril und Anissäure eingetreten, bevor Hydroxylamin auf das Chlorid einwirken konnte, und es hätte Dianisenylazoxim nach folgender Gleichung entstehen müssen:



Beckmann und Sandel[1]) erhielten beim Behandeln des Chlorides aus α-Benzilmonoxim mit Hydroxylamin Dibenzenylazoxim. Da eine analoge Verbindung in der Anisilreihe erwartet wurde, machte ich verschiedene Versuche, auf synthetischem Wege zu dem Körper zu gelangen.

Anisenylamidoxim.

50 Teile Anisaldehyd wurden mit der doppelten Gewichtsmenge 15% Kalilauge durchschüttelt und langsam die molekulare Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzugegeben. Nach einiger Zeit trat Mischung der beiden Flüssigkeiten ein, wonach die Reaktion als beendet betrachtet wurde. Durch Kohlendioxyd wurde das gebildete Anisaldoxim gefällt, nach Auswaschen und Trocknen mit der aequivalenten Menge Acetylchlorid nach Vorschrift von J. A. Miller[2]) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3 — 4 Stunden auf 120° erhitzt. Mit Wasser versetzt resultierte eine stark braun gefärbte, feste Masse, welcher, nachdem sie durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit und auf Thon getrocknet war, durch kochendes Ligroïn das gebildete Anisnitril entzogen wurde. Es bildete schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkte 56° und wurde nach Vorschrift von J. A. Miller[3]) zu Anisenylamidoxim verarbeitet.

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Erlangen 1894.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2790.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2791.

Concentrierte wässrige Lösungen von 22 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und 16 Teilen Natriumcarbonat wurden gemischt, eine alkoholische Lösung von 30 Teilen Anisnitril hinzugefügt und 6 — 8 Stunden am Rückflusskühler bei 90° digeriert. Nach 12stündigem Stehen wurde die wässrige Lösung genau mit Salzsäure neutralisiert, worauf sich das Amidoxim abschied, welches zum Zwecke der Reinigung in Natronlauge gelöst und mit Kohlendioxyd gefällt wurde. Die erhaltenen Krystallblättchen zeigten den vorgeschriebenen Schmelzpunkt 123°.

Anisoylverbindung des Anisenylamidoxims.

Eine schwach alkalische Lösung des Anisenylamidoxims wurde mit überschüssigem Anisoylchlorid geschüttelt. Sobald die Flüssigkeit saure Reaktion zeigte, wurden noch einige Kubikcentimeter 10% Natronlauge und 5 — 6 Tropfen Anisoylchlorid zugesetzt und geschüttelt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden. Das Anisoylderivat schied sich als weisse, ölige Masse aus, welche nach Zusatz einiger Eisstückchen bald fest wurde. Durch Zerreiben mit Natronlauge wurde die als Nebenprodukt gebildete Anissäure entfernt und der Körper nach dem Reinigen und Trocknen in siedendem Benzol gelöst, aus welchem nach Abdunsten weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 175° sich ausschieden.

Die Bildung des Anisoylderivates erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(OCH_3)C_6H_4 - C\overset{NH_2}{=NOH} + (OCH_3)C_6H_4COCl$$

$$= (OCH_3)C_6H_4C\overset{NH_2}{=NO} - COC_6H_4(OCH_3) + HCl.$$

Bei der Analyse gaben:

0,1863 g Substanz = 0,4339 CO_2 und 0,0938 H_2O.

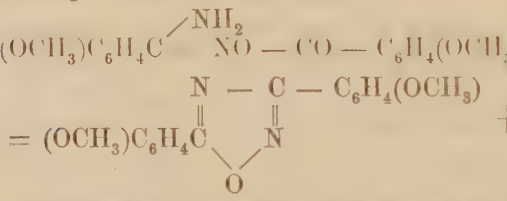
0,269 g Substanz = 21,8 ccm feuchten Stickstoff

bei einer Temperatur von 17° und 746 mm Barometerstand.

Berechnet		Gefunden
	für $C_{16}H_{16}O_4N_2$:	
C =	64 %	63,52 %
H =	5,33 %	5,59 %
N =	9,33 %.	9,23 %.

Versuche zur Wasserabspaltung aus Anisoylanisenylamidoxim.

J. A. Miller[1]) erhielt beim Erhitzen des Benzoylanisenylamidoxims über seinen Schmelzpunkt Anisenylazoximbenzenyl und müsste sich bei der analogen Anisoylverbindung Dianisenylazoxim nach folgender Gleichung bilden:



Zu diesem Zwecke wurde der Körper 3 – 4 Stunden im Ölbade auf 180 — 190° erhitzt; am kälteren Teile des Reagensglases hatte sich ein Sublimat von langen, farblosen Nadeln angesetzt, welche bei 176 – 177° schmolzen und als unverändertes Amidoxim erkannt wurden. Der geschmolzene braune Rückstand wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht; nach Filtration und Verdunsten des Lösungsmittels resultierten nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 175°, welche sich mit dem Amidoxim identisch erwiesen und demnach eine Wasserabspaltung als ausgeschlossen betrachtet wurde.

Anisoylanisenylamidoxim wurde mit einigen Tropfen Phosphoroxychlorid übergossen; schon in der Kälte trat stürmische Reaktion und Lösung ein. Das überschüssige

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2795.

Phosphoroxychlorid wurde mit Wasser zerstört, die Säure mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein weisser, amorpher Körper vom Schmelzpunkt 162°, der deutlich Chlorreaktion am Kupferdraht zeigte. Wegen Eintritt von Chlor in das Molekül musste der Versuch als misslungen betrachtet werden.

In 5 g rauchende Schwefelsäure wurden unter Einstellen in eine Kältemischung 0,5 g des Amidoxims eingetragen, wobei Lösung unter Rotfärbung eintrat. Unter Vermeidung jeglicher Wärmeentwicklung wurde nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt, wobei keine Fällung eintrat, ebensowenig nach Übersättigen mit Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd. Es war Verseifung eingetreten und auch auf diese Weise nicht möglich, zum Dianisenylazoxim zu gelangen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Chlorid aus γ-Anisil-Monoxim.

Wie beim Chlorid aus α-Monoxim beschrieben, wurde dasselbe mit Hydroxylamin behandelt. Die gelbe Farbe der Lösung blieb unverändert, es trat starker Carbylamingeruch auf. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Äther aufgenommen und an der Luft abgedunstet. Es resultierte ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 104 — 106°. Bei dem Versuche, aus Petroläther umzukrystallisieren, schied sich ein weisser krystallinischer Körper aus, welcher durch Filtration getrennt und gereinigt den Schmelzpunkt 179 — 180° aufwies; derselbe löste sich in Natriumcarbonatlösung, fiel nach dem Ansäuern wieder aus, zeigte den Schmelzpunkt 182° und erwies sich mit Anissäure identisch. Die Bildung von Anisisonitril verlief hierbei als Nebenreaktion. Nach Verdunsten des Petrolätthers hinterblieb ein stark nach Carbylamin riechender, gelber krystallinischer Körper,

der aus verdünntem Alkohol bei 107 — 108° schmolz; der Schmelzpunkt stieg bei nochmaliger Krystallisation aus Petroläther auf 112° und wurde derselbe als Anisoylameisensäureanisid wieder erkannt, indem er sich mit demselben identisch erwies.

Es hatte demnach auch hier keine Aufnahme der Bestandteile des Hydroxylamins für Chlor stattgefunden, sondern nur Umlagerung unter Ersatz des Chlors durch Hydroxyl.

Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid aus α-Anisil-Monoxim.

Nach Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Anisilmonoxim wurde die ätherische Lösung wegen der leichten Zersetzlichkeit des Chlorides nach Behandeln mit Natriumcarbonatlösung und Trocknen mittels Sulfat nicht abgedunstet, sondern in dieselbe direkt gasförmiges, trockenes Ammoniak eingeleitet. Nach einiger Zeit zeigte sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, gleichzeitig trat starker Geruch nach Carbylamin auf. Die ausgeschiedenen, nadelförmigen Krystalle wurden mit Äther gewaschen, auf Ton getrocknet und zeigten den Schmelzpunkt 163 — 164°; sie wurden als Anisamid erkannt und erwiesen sich mit demselben identisch.

Um die Identität festzustellen, wurde Anisamid synthetisch durch Einwirkung von Ammoniak auf Anisoylchlorid dargestellt, welcher nach Reinigung bei 162° schmolz.

Die Spaltung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$(OCH_3)C_6H_4 - \underset{\underset{N - CO - C_6H_4(OCH_3)}{\|}}{C} - Cl \; + \; NH_3$$

$$= (OCH_3)C_6H_4 - CO - NH_2 + C \equiv N - C_6H_4(OCH_3) + HCl.$$

Beckmann und Sandel[1]) gelangten beim Behandeln des Chlorides aus α-Benzilmonoxim mit Ammoniak zu einem Derivat, welches ein Isomeres des von Pinner beschriebenen Benzoylbenzamidins war und beim Erwärmen mit Salzsäure Dibenzamid lieferte. Es wurde versucht, zum analogen Dianisamid zu gelangen.

Versuche zur Synthese des Dianisamids.

Nach Vorschrift von Pinner[2]) wurde ein Gemisch aus gleichen Teilen Anisnitril und Benzol unter Eiskühlung allmählich mit concentrierter Schwefelsäure gemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Unter starker Kühlung wurde langsam mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt, worauf ein gelblich-weisser Niederschlag entstand.

Die Wirkung der Schwefelsäure war dem Anisnitril gegenüber eine polymerisierende. Der Körper war in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol unlöslich.

Pinner erhielt beim Einwirken von Schwefelsäure auf Benzonitril Kyaphenin und wurde dieser Körper ebenfalls als Polymerisationsprodukt angesehen.

Das farblose Filtrat wurde unter Eiskühlung mit Natronlauge übersättigt, worauf milchige Trübung entstand. Mit Äther aufgenommen und abgedunstet hinterblieben nadelförmige Krystalle, welche als unverändertes Anisnitril erkannt wurden.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisnitril ohne Benzolzusatz verlief ebenfalls negativ.

Ein letzter Versuch wurde nach Angabe von Pinner[2]) zur Darstellung des Dibenzamids gemacht.

In ein Gemisch von 7 Teilen conc. Schwefelsäure und 4 Teilen Phosphorsäureanhydrid wurden 7 Teile Anisnitril unter starker Eiskühlung eingetragen. Nach

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Erlangen 1894.

[2]) Ber. d deutsch. chem. Ges. 11, 764.

Verlauf einiger Stunden wurde die dunkelrot gefärbte, extraktförmige Masse mit Wasser langsam unter Kühlung verdünnt. Es schied sich ein gelblicher Körper aus, welcher analog dem Kyaphenin Polymerisationsprodukt war. Das Filtrat gab nach Übersättigen mit Natronlauge keine Fällung und mussten die drei angestellten Versuche als resultatlos angesehen werden.

Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid aus γ-Anisilmonoxim.

Wie beim Chlorid aus dem α-Monoxim beschrieben, wurde in die ätherische Lösung gasförmiges, trockenes Ammoniak eingeleitet. Die goldgelbe Farbe der Lösung verschwand, es entstand starker Carbylamingeruch und eine Ausscheidung von nadelförmigen Krystallen, welche sich ebenfalls als Anisamid erwiesen.

Es war auch hier Spaltung des Moleküls eingetreten.

Einwirkung von Anilin auf die Chloride aus α- und γ-Anisilmonoxim.

Eine ätherische Lösung der Chloride wurde mit einer Lösung von Anilin in Äther gemischt und geschüttelt.

Es zeigte sich bei beiden starker Carbylamingeruch; nach einiger Zeit schied sich ein farbloser, krystallinischer Körper aus, welcher durch Auswaschen mit Äther vom Carbylamin befreit und auf Thon getrocknet starke Chlorreaktion am Kupferdraht zeigte, in Wasser löslich war und als salzsaures Anilin erkannt wurde.

Aus der ätherischen Lösung krystallisierte ein weisser Körper, welcher den Schmelzpunkt 168° aufwies und als Anisanilid erkannt wurde.

Zur Feststellung der Identität wurde Anisanilid synthetisch dargestellt.

Anisoylchlorid wurde zu einem Gemische von Anilin

und 10% Natronlauge tropfenweise hinzugegeben, worauf sich ein weisser Körper abschied. Derselbe wurde zur Entfernung der Anissäure nochmals mit Natronlauge zerrieben und zeigte nach Umkrystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 168 — 169°. Ein Gemisch des letzteren mit dem aus dem Chlorid erhaltenen zeigte denselben Schmelzpunkt.

Die Reaktion erfolgte nach folgender Gleichung:

$$(OCH_3)C_6H_4 - \underset{\underset{N - CO - C_6H_4(OCH_3)}{\|}}{C - Cl} + 2C_6H_5NH_2 =$$

$$C_6H_5NH - COC_6H_4(OCH_3) + C \equiv N - C_6H_4(OCH_3) + C_6H_5NH_2HCl.$$

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind folgende:

1) Durch Behandlung von α-Anisilmonoxim mit Phosphorpentachlorid entsteht ein weisses, unbeständiges Chlorid, welches in Anisnitril und Anissäure zerfällt.

2) γ-Anisilmonoxim, ebenso behandelt, liefert ein gelbes, unbeständiges Chlorid, das sich zu Anisoylameisensäureanisidid umlagert.

3) Das Anisoylameisensäureanisidid lässt sich oximieren; das entstandene Oxim lieferte bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid Oxanisidid.

4) Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf oxalsaures Anisidin entsteht ein Amidchlorid.

5) Bei der Behandlung mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung giebt das Chlorid aus α-Monoxim Anisnitril und Anissäure; das Chlorid aus γ-Monoxim Anisnitril liefert unter Umlagerung Anisoylameisensäureanisidid.

6) Ammoniak spaltet beide Chloride in Anisamid und Anisisonitril.
7) Anilin spaltet beide Chloride in Anisanilid und Anisisonitril.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann ausgeführt und spreche ich meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Beratung bei derselben hiemit meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Friedrich Carl Meister, am 16. September 1867 in Kitzingen a/M. als Sohn des damaligen Polizeiaktuars Georg Meister. Im evangelischen Glauben erzogen besuchte ich daselbst die Volks- und Lateinschule. Nach Absolvierung der letzteren bezog ich das k. Gymnasium Schweinfurt, wo ich nach einjährigem Studium den Berechtigungs-Schein zum einjährig-freiwilligen Dienst erhielt.

Ich schlug sodann die pharmaceutische Laufbahn ein und machte meine Lehrzeit bei Herrn Apotheker Weigle in Nürnberg durch. Nach bestandenem Gehilfenexamen konditionierte ich in den Städten Nürnberg, Laufenburg, Zürich und Karlsruhe.

Im Sommersemester 1891 begab ich mich an die Universität Erlangen, wo ich nach dreisemestrigem Studium die pharmaceutische Approbationsprüfung mit der Note „sehr gut“ bestand.

Am 1. November 1892 trat ich als einjährig-freiwilliger Militärapotheker bei dem k. Garnisonlazarette Würzburg ein und benützte die freie Zeit des zweiten Halbjahres zur Darstellung organischer Präparate im Laboratorium des Herrn Professor Medicus.

Im Herbste 1893 kehrte ich an die Universität Erlangen zurück und beendete dort meine Studien als Chemiker bei der philosophischen Fakultät.